



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 263/10, 263/20, 265/14</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/54289</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1999 (28.10.99)</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02453</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 1999 (12.04.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 17 691.0      21. April 1998 (21.04.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PENZEL, Ulrich [DE/DE]; Winzergasse 12, D-01945 Tettau (DE). SCHARR, Volker [DE/DE]; Rathenaustrasse 16, D-01968 Senftenberg (DE). STAROSTA, Dieter [DE/DE]; Lauchhammer Strasse 16, D-01987 Schwarzheide (DE). BOESEL, Hilmar [DE/DE]; J.-R.-Becher-Strasse 20, D-01968 Senftenberg (DE). STRÖFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, D-68163 Mannheim (DE). PFEFFINGER, Joachim [DE/DE]; Bessemerstrasse 20, D-67063 Ludwigshafen (DE). POLOW, Frank [DE/DE]; Burgholzweg 21, D-51491 Overath (DE). DOSCH, Jürgen [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 12, D-67063 Ludwigshafen (DE). SCHWARZ, Hans, Volkmar [DE/BE]; 26, avenue de Dauphins, B-1410 Waterloo (BE). NÄUMANN, Fritz</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>[DE/DE]; Weiherweg 48, D-64625 Bensheim (DE). VAN DEN ABEEL, Peter [BE/BE]; Kalmthoutse Steenweg 54/2, B-2950 Kapellen (BE). JACOBS, Jan [NL/NL]; Binnenweg 11, NL-4631 LN Hoogerheide (NL). NEVEJANS, Filip [BE/BE]; Dennenlaan 8, B-9170 St. Pauwels (BE). VAN PEE, Willy [BE/BE]; 14, avenue Hamoir, B-1180 Bruxelles (BE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.</p> </div> </div>		
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MIXTURES CONSISTING OF DIPHENYLMETHANE DIISOCYANATES AND POLYPHENYLENE-POLYMETHYLENE-POLYISOCYANATES CONTAINING A REDUCED AMOUNT OF CHLORINATED SECONDARY PRODUCTS AND WITH A REDUCED IODINE COLOUR INDEX</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MISCHUNGEN AUS DIPHENYLMETHANDIISOCYANATEN UND POLYPHENYLEN-POLYMETHYLEN-POLYISOCYANATEN MIT VERMINDERTEM GEHALT AN CHLORINIERTEN NEBENPRODUKTEN UND VERMINDERTER JODFARBZAHL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing mixtures consisting of diphenylmethane diisocyanates and polyphenylene-polymethylene-polyisocyanates containing a reduced amount of chlorinated secondary products and with a reduced iodine colour index. According to said method, a two-stage reaction of the corresponding mixtures of diphenylmethane-diamines and polyphenylene-polymethylene polyamines with phosgene is carried out in the presence of at least one inert organic solvent at a high temperature. When the phosgenation is complete, the excess phosgene and solvent are separated off and the product of the reaction is treated with heat. The method is characterised in that the mass ratios of phosgene to hydrogen chloride in the detention apparatus in the second stage of phosgenation are simultaneously 10-30:1 in the liquid phase and 1-10:1 in the gas phase.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur, nach beendeter Phosgenierung Abtrennung des überschüssigen Phosgens und Lösungsmittels und thermischer Behandlung des Reaktionsproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff im Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl

### Beschreibung

- Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von
- 10 Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten, sogenanntes PMDI, mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen,
- 15 sogenanntes PMDA, mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten entsprechenden Carbamylchloride und Aminhydrochloride in der zweiten Stufe der Phosgenierung einen Verweilzeitapparat durchlaufen, in dem die Aminhydrochloride zu
- 20 den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden und die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.
- 25 PMDI ist das technisch bedeutendste Isocyanat zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, die bevorzugt als Dämmaterial in der Bauindustrie, als Isolierschaumstoff in der Kühlmöbelindustrie und als Sandwich-Konstruktionswerkstoff eingesetzt werden. Üblicherweise wird aus dem PMDI ein Teil des darin enthaltenen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanats, sogenanntes MMDI, durch
- 30 eine geeignete technologische Operation, wie z.B. Destillation oder Kristallisation, gewonnen. MMDI seinerseits ist wichtiger Bestandteil von Polyurethanformulierungen kompakter, mikrozellulärer und zelliger Polyurethane, wie z.B. Klebstoffe, Beschichtungen, Fasern, Elastomere, Integralschaumstoffe. Durch den Begriff "PMDI" in dieser Schrift sind demnach auch PMDI-Mischungen definiert, die monomeres MDI, beispielsweise 4,4'-, 2,2'- und/oder 2,4'-MDI enthalten.
- 40 PMDI wird bekanntermaßen hergestellt durch Phosgenierung des entsprechenden PMDA in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels. PMDA seinerseits wird durch eine saure Anilin-Formaldehyd-Kondensation erhalten, wobei sie technisch sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgeführt sein kann. Durch die
- 45 Wahl der Mengenverhältnisse von Anilin, Formaldehyd und saurem Katalysator sowie eines geeigneten Temperatur- und Verweilzeit-

profils werden die Anteile an Diphenylmethandiaminen und den homologen Polyphenylen-polymethylen-polyaminen sowie deren Stellungsisomeren im PMDA gesteuert. Große Gehalte an 4,4'-Diphenylmethandiamin bei einem gleichzeitig geringen Anteil des 2,4'-Isomers des Diphenylmethandiamins werden im technischen Maßstab durch die Verwendung starker Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure, als Katalysator der Anilin-Formaldehyd-Kondensation erhalten.

- 10 Allen in der Fach- und Patentliteratur beschriebenen sauren Anilin-Formaldehyd-Kondensationsverfahren ist die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie z.B. die Bildung N-methylierter und N-formylierter Verbindungen sowie die Bildung von Dihydrochinazolin, gemeinsam. Weiterhin können technische PMDA Restmengen nicht umgelagerter Aminobenzylaniline enthalten, die ihrerseits wieder Ausgangspunkt weiterer Reaktionen sein können. Nachteilig ist weiterhin, daß bei der sauren Anilin-Formaldehyd-Kondensation Chromophore gebildet werden, die das PMDA verfärben. Diese Verfärbungen werden nach der sauren Kondensation bei der nachfolgenden Neutralisation des sauren Kondensationskatalysators und der Entfernung des bei der Kondensation im Überschuß eingesetzten Anilins sowie in den anschließenden Verfahrensstufen der PMDI-Herstellung nicht oder nur unzureichend vermindert.
- 25 In der Phosgenierungsstufe wird das PMDA mit Phosgen in einem inerten organische Lösungsmittel zu PMDI umgesetzt. Die unerwünschten Nebenprodukte und Chromophore im PMDA können mit Phosgen zu weiteren Verbindungen, wie z.B. sekundären Carbamylchloriden und Chlorierungsprodukten am aromatischen Kern und/oder an der Methylenbrücke, reagieren. Zusätzlich entstehen in der Phosgenierungsstufe weitere chlortragende Nebenverbindungen, wie z.B. Allophanylchloride und Isonitrildichloride. Die chlortragenden Verbindungen und Chromophore sind sowohl in der niedermolekularen Fraktion, deren wesentlicher Bestandteil das Diphenylmethan-diisocyanat ist, als auch in den oligomeren Fraktionen des Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanats incorporiert.

- Die der Phosgenierung folgenden technologischen Operationen der Entfernung des im Überschuß eingesetzten Phosgens, der Entfernung des inerten Lösungsmittels, der thermischen Behandlung, der sogenannten Entchlorierung, und der Entfernung eines Teils des im Roh-PMDI enthaltenen MMDI durch Destillation und/oder Kristallisation vermindern den Gehalt an chlortragenden Verbindungen nicht nachhaltig und die Verfärbung des Roh-PMDI nimmt mit fortschreitender, vor allem thermischer Belastung des Produktes zu.

- Chlorhaltiges und/oder verfärbtes PMDI ist bei der Weiterverarbeitung zu Polyisocyanat-Polyalkohol-Polyadditionskunststoffen unerwünscht. Insbesondere können chlorhaltige Verbindungen, die im Sinne der Bestimmungsmethode nach ASTM D 1638-74 ionisches Chlorid leicht bilden können, die Treibreaktion der Schaumstoffherstellung durch Salzbildung mit dem Treibkatalysator erheblich stören. Unerwünschte Verfärbungen des PMDI sind auch in den aus ihnen hergestellten Kunststoffen wirksam. Obwohl die Eigenfarbe der Polyisocyanat-Polyalkohol-Polyadditionskunststoffe deren mechanische Eigenschaften nicht negativ beeinflusst, sind helle Produkte wegen deren guten Variabilität im Produktionsprozeß des Verarbeiters, z.B. hinsichtlich Durchscheinen durch dünne Deckschichten und farbliche Gestaltungsmöglichkeiten, bevorzugt.
- 15 Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und die Verfärbungen des PMDI in Mischungen mit MMDI zu vermindern.

- Nach Angaben der GB 1.549.294 kann durch Zugabe von Isoharnstoffen in einer Menge von 25 - 250 Mol-% zur Acidität nach ASTM D 1638-74 des PMDI dieser Parameter reduziert werden. Nachteilig dabei ist, daß ein zusätzliches Agens verwendet werden muß und die Senkung der Acidität nur unvollständig gelingt.
- 25 In DD 285.593 wird die Behandlung von PMDI mit Säureamiden in einer Menge von 0,01-0,2 % bei 100-140°C innerhalb von 0,2-6 Stunden vorgeschlagen. Nach der Behandlung wird der gebildete Chlorwasserstoff durch Strippen mit Stickstoff oder Lösungsmitteldämpfen ausgetrieben. Nachteilig sind bei diesem Verfahren die unzureichende Wirkung der Säureamide, die Bildung zusätzlicher Inhaltsstoffe im PMDI durch die nicht vermeidbare Nebenreaktion der Isocyanate mit den Säureamiden zu acylierten Harnstoffen sowie der apparative Aufwand für die Behandlung des PMDI mit den Säureamiden und dem Ausstripfen des als Katalysator zugesetzten sowie des gebildeten Chlorwasserstoffs.

- DE 2.847.243 schlägt die Phosgen-Entfernung durch Strippen mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder Stickstoff bei 170°C innerhalb von 2 Stunden vor. Nachteilig sind die erheblichen Mengen an mit Phosgen bzw. mit Phosgen/Chlorwasserstoff beladenen Gase, die einen zusätzlichen Aufwand für die anschließende Stofftrennung bzw. zusätzlichen Aufwand für die Neutralisation der sauren Gasbestandteile zwingend bedingen. Der dem Verfahren gemäß DE 2.847.243 zusätzlich anhaftende Nachteil der langen Verweilzeit für das Strippen wird in der JP 07.233.136 A durch das zweistufige Strippen mit Chlorwasserstoff nach der Phosgenentfernung bei 115°C/30 Minuten und 160°C/3 Minuten teilweise behoben. Dadurch

entsteht aber der Nachteil einer zusätzlichen technologischen Operation und eines wiederum deutlichem Gasanfallstroms, der einer Behandlung bedarf.

- 5 Nach JP 07.082.230 A werden dem Anilin vor der Anilin-Formaldehyd-Kondensation organische Phosphite zugesetzt.

Zur Senkung der Jodfarbzahl wird die Zugabe zahlreicher Verbindungen nach der Phosgenierung vorgeschlagen: Wasser (US 4.465.639), Phenolderivate (DE 4.300.774), Amine u./o. Harnstoffe (DE 4.232.769), Säurechloride/Chlorformiate (DE 4.118.914), Wasser (US 4.465.639), Polyoxyalkylen-polyalkohole (DE 4.021.712), Di- oder Tris-alkyl-phosphite (DE 4.006.978), niedermolekulare ein- oder mehrbasige Alkohole (EP 445.602), Säurechloride/Antioxidantiens (DE 4.318.018).

- Allen Verfahren, die die Zugabe von Verbindungen zu Rohstoffen oder Produkten einer Herstellungsstufe des PMDI vorschlagen, ist der Nachteil der Zugabe eines zusätzlichen Agens mit der damit innewohnenden Gefahr dessen korrosiver Wirkung auf die Ausrüstungsteile und der Bildung von Nebenprodukten aus eben diesen zugesetzten Agenzien, die sich ihrerseits nachteilig auf das Produkt oder die Ausrüstungen auswirken können.
- 25 In US 4.876.380 wird die Farbaufhellung durch Extraktion einer chromophorenreichen PMDI-Fraktion aus dem PMDI durch Pentan/Hexan vorgeschlagen. Nachteilig an diesem Verfahren sind das Durchführen einer aufwendigen technologischen Operation mit zusätzlichen Aufarbeitungsschritten des Extraktionsmittels und dem Zwangsanfall einer qualitätsgeminderten PMDI-Fraktion, für die mengenäquivalente Anwendungen gefunden werden müssen.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, unter Vermeidung der genannten Nachteile den Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und die Jodfarbzahl des PMDI in Mischung mit MMDI zu vermindern, wobei insbesondere auf den Zusatz von Hilfsstoffen und/oder zusätzlicher Apparate verzichtet werden sollte.

- Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch zweistufig Umsetzung der entsprechenden Mischungen enthaltend Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten entsprechenden Carbamylchloride und Aminhydrochloride in der zweiten Stufe der Phosgenierung eine Kolonne als Verweilzeitapparat durchlaufen, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride

ride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden und die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.

5

- Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen enthaltend Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch
- 10 zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen enthaltend Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten Carbamylchloride und
- 15 Aminhydrochloride in der zweiten Stufe der Phosgenierung eine Kolonne als Verweilzeitapparat durchlaufen, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden und die Massenverhältnisse von
- 20 Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.

- Die Phosgenierung primärer Amine in einem Mischreaktor als erste Stufe der Phosgenierung ist mehrfach beschrieben worden. So teilen z.B. US 3.544.611, EP A2-0150435 die Phosgenierung in einem Druckmischkreis mit. Auch ist die Durchführung dieser Reaktion gemäß EP A2-0291819 in einer Reaktionspumpe bekannt. Vielfältig werden unterschiedliche Ausführungen statischer Mischer beschrieben. Nur beispielhaft seien genannt: Ringschlitzdüse (FR
- 25 2.325.637, DE 1.792.660), Ringlochdüse (DE 3.744.001), Glattstrahldüse (EP A1- 0.065.727), Fächerstrahldüse (DE 2.950.216), Winkelstrahlkammerdüse (DD 300.168), Dreistromdüse (DD 132.340).

- Das Durchlaufen eines Verweilzeitapparates für die in der ersten
- 35 Stufe der Phosgenierung gebildeten Carbamylchloride und Aminhydrochloride, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden, an sich ist bekannt. Das nach WO 96/16.028 in einem Rohrreaktor
- 40 bei 80-150°C hergestellte Isocyanat zeichnet sich durch einen sehr ungenügenden Wert für das hydrolysierbare Chlor von max. 2 % aus und macht nach diesem Verfahren hergestelltes PMDI für die meisten Anwendungen unbrauchbar. In BE 790.461 und BE 855.235 werden Rührapparate als Verweilzeitreaktoren benutzt. US 3.544.611
- 45 beschreibt einen bei 10-50 bar und 120-150°C arbeitenden Destillationsverweilzeitapparat mit einer "ausgedehnten Destillationssektion" ("elongated distillation zone") zur Spaltung der Carba-

mylchloride und Entfernung des Chlorwasserstoffs. In DE 3.744.001 wird eine von unten nach oben durchströmte Lochbodenkolonne mit größer 10 Lochböden, einer Verweilzeit von max. 120 Minuten und Flüssiggeschwindigkeiten von 0,05-4 m/s und Gasgeschwindigkeiten von 2-20 m/s vorgeschlagen. Nachteilig bei den beschriebenen Verfahren des Standes der Technik sind die drastischen Bedingungen in den Verweilzeitapparaten und der relativ langen Verweilzeit des gebildeten Roh-PMDI. Erfahrungsgemäß lassen diese Verfahren nur ein sehr unzureichendes Qualitätsniveau bezüglich der Farbe und des Chlorgehaltes im PMDI zu.

Auch die Kombination von Misch- und Verweilzeitapparat zur Herstellung von PMDI, insbesondere für die Zweistufenphosgenierung, ist bekannt. So wird in DE 3.744.001 eine Ringlochdüse als Reaktor der Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem inerten Lösungsmittel zu den entsprechenden Carbamylchloriden und Aminhydrochloriden mit einer oder mehreren Lochbodenkolonnen als Apparat zur Phosgenierung der Aminhydrochloride und Carbamylchloridspaltung kombiniert. US 3.381.025 führt die erste Stufe bei < 60°C in einem inerten Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 100-190°C aus und überführt das Reaktionsprodukt in eine zweite Stufe, in der die Temperatur so über dem Siedepunkt des inerten Lösungsmittel gehalten wird, daß das Mengenverhältnis des entweichenden Phosgens zum inerten Lösungsmittel größer zwei ist und ggf. zusätzlich Phosgen in die zweite Reaktionsstufe eingespeist wird. Nachteilig sind der hohe apparative bzw. energetische Aufwand für die zweite Stufe der Phosgenierung als Verweilzeitapparat bzw. zur Kondensation des gasförmigen Gemisches Phosgen/inertes Lösungsmittel. Ein derartiges Verfahren läßt nur ein sehr unzureichendes Qualitätsniveau bezüglich des Chlorgehaltes und der Farbe im PMDI zu.

Deshalb bestand eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, den Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und die Jodfarbzahl des PMDI unter Verwendung sicherheitstechnisch und apparativ einfacher technologischer Ausrüstungen zu vermindern.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch zweistufige Umsetzung des PMDA mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die erste Stufe der Phosgenierung in einem statischen Mischer und die zweite Stufe der Phosgenierung in eine Kolonne als Verweilzeitapparat durchgeführt werden und in der Kolonne die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.



Als statische Mischer für die erste Stufe der Phosgenierung kommen die bekannten und oben aufgeführten Vorrichtungen, insbesondere Düsen, zur Anwendung. Die Temperatur bei der ersten Stufe der Phosgenierung beträgt üblicherweise 40 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 130°C, besonders bevorzugt 90-120°C.

Das Gemisch der ersten Stufe der Phosgenierung wird einer Kolonne zugeführt, wobei erfindungsgemäß die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff in der Kolonne der zweiten Stufe der Phosgenierung gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es besonders vorteilhaft, die Kolonne im Gegenstrom zu betreiben. Das Produktgemisch der ersten Stufe der Phosgenierung wird bevorzugt so in die Kolonne eingespeist, daß das PMDI/Lösungsmittel/Phosgen-Gemisch die Kolonne über den Sumpf verläßt und ein Phosgen/Chlorwasserstoffgemisch über Kopf der Kolonne abgezogen wird und der Chlorwasserstoff/Phosgen-Trennung zugeführt wird. Die Eintrittstemperatur des Gemisches der ersten Stufe der Phosgenierung in die Kolonne kann bevorzugt 80-120°C, besonders bevorzugt 82-117°C, betragen. Die Sumpftemperatur der Kolonne beträgt dabei vorzugsweise 80-120°C, besonders bevorzugt 90-110°C. Der Kopfdruck der Kolonne beträgt vorzugsweise 1,0-4,7 at (Ü), besonders bevorzugt 2,0-3,7 at (Ü). Das Chlorwasserstoff/Phosgenverhältnis in der Kolonne wird durch den Phosgenüberschuß in der ersten Stufe der Phosgenierung, die Eintrittstemperatur des Reaktionsproduktes in die Kolonne, den Kolonnendruck und die Sumpftemperatur der Kolonne eingestellt und kontrolliert. Die Phosgenmenge kann insgesamt der ersten Stufe der Phosgenierung zugeführt werden oder nur teilweise, wobei in diesem Fall eine weitere Phosgenmenge in den Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung eingespeist wird. Die verwendete Kolonne hat vorzugsweise < 10 theoretischen Böden. Vorteilhaft ist die vorzugsweise Verwendung einer Ventilbodenkolonne. Es sind auch andere Kolonneneinbauten geeignet, die die notwendige Verweilzeit für die Carbamylchloridsplaltung sowie eine schnelle und effektive Chlorwasserstoffentfernung gewährleisten, wie z.B. Glockenbodenkolonnen, Destillationsböden mit erhöhten Flüssigkeitswehren. Die in DE-A 3 744 001 vorgeschlagene Lochbodenkolonne kann die Aufgabe der schonenden Carbamylchloridsplaltung bei schneller und effektiver Chlorwasserstoffentfernung technisch nur sehr unzureichend erfüllen und ist als Verweilzeitapparat wegen ihres Gleichstromprinzipes, was zwangsläufig zu einem großen Flüssigkeitsholdups und zur erschwerten schnellen Chlorwasserstoffentfernung führt, zur Herstellung eines PMDI mit vermindertem Chlorgehalt und vermindelter Jodfarbzahl ungeeignet.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten besitzen üblicherweise einen Diphenylmethandiisocyanat-Isomergehalt von 30 bis 90 Ma.-%, vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%, einen NCO-Gehalt von 29 bis 33 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 32 Ma.-%, bezogen auf das Roh-MDI-Gewicht, und eine Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51550 bei 25°C, von maximal 2500 mPa.s, vorzugsweise von 40 bis 2000 mPa.s.
- 10 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Roh-MDA werden vorteilhafterweise erhalten durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd in einem Molverhältnis von 6 bis 1,6:1, vorzugsweise von 4 bis 1,9:1, und einem Molverhältnis von Anilin zu sauren Katalysatoren von 1:0,98 bis 0,01, vorzugsweise 1:0,8 bis 0,1.
- 15 Der Formaldehyd wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. als handelsübliche 30 bis 50 ma.-%ige Lösung, verwendet.
- Als saure Katalysatoren haben sich Protonendonatoren, wie z.B. saure Ionenaustauscherharze oder starke organische und vorzugsweise anorganische Säuren bewährt. Als starke Säuren sind hierbei solche mit einem pKs-Wert kleiner als 1,5, bei mehrbasischen Säuren gilt dieser Wert für die erste Wasserstoffdissoziation, zu verstehen. Beispielhaft genannt seien Salzsäure, Schwefelsäure, 20 Phosphorsäure, Fluorsulfonsäure und Oxalsäure. Chlorwasserstoff kann auch gasförmig eingesetzt werden. Vorzugsweise zur Anwendung kommt wäßrige Salzsäure in Konzentrationen von etwa 25 bis 33 Ma.-%.
- 30 In Betracht kommende Verfahren zu Roh-MDA-Herstellung werden beispielsweise beschrieben in CA-A-700 026, DE-B-22 27 110 (US-A-4 025 557), DE-B-22 38 920 (US-A-3,996,283), DE-B-24 26 116 (GB-A-1,450,632), DE-A-12,42,623 (US-A-3,478,099), GB-A-1,064,559 und DE-A-32 25 125.
- 35 Als andere Ausgangskomponente zur Herstellung von Roh-MDI wird Phosgen verwendet. Das gasförmige Phosgen kann als solches oder in Verdünnung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff, Kohlenmonoxid u.a. eingesetzt werden. Das Mol- 40 verhältnis von Roh-MDA zu Phosgen wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß pro Mol NH<sub>2</sub>-Gruppe 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 4 Mol, Phosgen in der Reaktionsmischung vorliegen. Die Phosgenmenge kann vollständig der ersten Stufe der Phosgenierung zugeführt werden oder teilweise auch dem Verweilzeitapparat der 45 zweiten Stufe der Phosgenierung zugesetzt werden.

Als inerte organische Lösungsmittel kommen Verbindungen in Betracht, in welchen das Roh-MDA und das Phosgen mindestens teilweise löslich sind.

- 5 Als Lösungsmittel vorzüglich bewährt haben sich chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Monochlorbenzol, Dichlorbenzole wie z.B. o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechende Toluole und Xylole, Chlorethylbenzol, Monochlordiphenyl, alpha- bzw. beta-Naphthylchlorid und
- 10 Phthalsäuredialkylester, wie iso-Diethylphthalat. Insbesondere Anwendung finden als inerte organische Lösungsmittel Monochlorbenzol, Dichlorbenzole oder Mischungen dieser Chlorbenzole. Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zweckmäßigerweise wird ein Lösungsmittel verwendet, das einen
- 15 niedrigeren Siedepunkt besitzt als die MDI-Isomeren, damit das Lösungsmittel leicht durch Destillation vom Roh-MDI abgetrennt werden kann. Die Menge an Lösungsmittel wird zweckmäßig so bemessen, daß die Reaktionsmischung einen Isocyanatgehalt von 2 bis 40 Ma.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Ma.-%, bezogen auf das
- 20 Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, aufweist. Das Roh-MDA kann als solches oder gelöst in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommen. Insbesondere verwendet man jedoch Roh-MDA-Lösungen mit einem Amingehalt von 2 bis 45 Ma.-%, vorzugsweise von 25 bis 44 Ma.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
- 25 der Aminlösung.

- Im Anschluß an die Phosgenierung werden bevorzugt das überschüssige Phosgen, der Chlorwasserstoff und das Lösungsmittels vom Reaktionsprodukt abgetrennt. Für die Herstellung eines PMDI mit
- 30 verringertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verringerter Jodfarbzahl ist es besonders vorteilhaft, daß der Restgehalt an Phosgen nach der Phosgenentfernung < 10 ppm Phosgen beträgt. Diese Aufarbeitungsschritte erfolgen nach den allgemein bekannten Verfahren. Aus dem MDI-Gemisch können durch bekannte Verfahren
- 35 wie Destillation oder Kristallisation die Zweikern-Isomere abgetrennt werden.

- Danach wird es üblicherweise mit einem Antioxidans auf Basis sterisch gehinderter Phenole und/oder mindestens einem Aryl-
- 40 phosphit stabilisiert. Die Stabilisatoren werden zweckmäßigerweise in einer Menge bis max. 1 Ma.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,2 Ma.-% eingesetzt.

- Als geeignete Antioxidantien auf Basis sterisch gehinderter
- 45 Phenole kommen beispielsweise in Betracht: Styrolisierte Phenole, d.h. Phenole, die in 2- oder 4-Stellung oder in 2- und 4- und/oder 6-Stellung eine 1-Phenyl-ethylgruppe gebunden enthalten,

## 10

Bis-[2-hydroxy-5-methyl-3-tertbutylphenyl]-methan,  
 2,2-Bis-[4-hydroxyphenyl]-propan, 4,4'-Dihydroxy-biphenyl,  
 3,3'-Dialkyl- bzw. 3,3', 5,5'-Tetraalkyl-4,4'-dihydroxy-biphenyl,  
 Bis-[4-hydroxy-2-methyl-5-tert.-butylphenyl]-sulfid, Hydroxinon,  
 5 4-Methoxy-, 4-tert.-Butoxy- oder 4-Benzoyloxyphenol, Gemische aus  
 4-Methoxy-2- bzw. -3-tert.-butylphenol, 2,5-Dihydroxy-1-tert.-  
 butylbenzol, 2,5-Dihydroxy-1,4-di-tert.-butylbenzol,  
 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butylphenol und vorzugsweise 2,6-Di-tert-  
 butyl-p-kresol.

10

Als Arylphosphite bewährt haben sich Tri-(alkylphenyl)-phosphite  
 mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, wie z.B. Tri-(methylphenyl)-,  
 Tri-(ethylphenyl)- Tri-(n-propylphenyl)-, Tri-(isopropylphenyl)-,  
 Tri-(n-butylphenyl)-, Tri-(sek.-butylphenyl), Tri-(tert.-butyl-  
 15 phenyl, Tri-(pentylphenyl)-, Tri-(hexylphenyl)-, Tri-(2-ethyl-he-  
 xylphenyl)-, Tri-(oktylphenyl)-, Tri-(2-ethyl-oktylphenyl)-,  
 Tri-(decylphenyl)-phosphit und vorzugsweise Tri-(nonyl-  
 phenyl)-phosphit, und insbesondere Triphenylphosphit.

20 Danach werden die auf diese Weise hergestellten Roh-PMDI  
 üblicherweise einer thermischen Nachbehandlung, die mit der  
 Abtrennung der MMDI-Isomeren gekoppelt sein kann, unterworfen.  
 Dazu wird das PMDI auf eine Temperatur von 170-230 °C, vorzugs-  
 weise von 180-220°C, erhitzt und bei dieser Temperatur unter einem  
 25 Druck von 0,01 bis 100 mbar, vorzugsweise von 0,1 bis 20 mbar,  
 mindestens 5 Minuten und insbesondere 5 bis 45 Minuten, gegebe-  
 nenfalls unter Einleitung einer Menge von max. 5 Nm<sup>3</sup>/t PMDI eines  
 Inertgases, z.B. Stickstoff, vorzugsweise max. 0,5 Nm<sup>3</sup>/t PMDI  
 Inertgas, behandelt.

30

Nach der Abkühlung auf 30-60°C wird das PMDI üblicherweise der  
 Zwischenlagerung zugeführt.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert  
 35 werden:

Beispiel 1:

Zur Phosgenierung wird ein PMDA folgender Zusammensetzung einge-  
 40 setzt:

- Viskosität bei 70°C	348 mm <sup>2</sup> /s
- Gehalt an 4,4'-Diphenylmethandiamin (4,4'-MDA)	44,6 Masse-%
- Gehalt an MDA	52 Masse-%
45 - Gehalt an 3-Kern-PMDA	23 Masse-%
- Gehalt an N-Methyl-MDA	0,14 Masse-%

- Gehalt an N-Formyl-MDA

1194 ppm.

- 3.840 kg/h eines solchen PMDA als 38,7 Ma.-%-ige Lösung in Monochlorbenzol (MCB) werden mit 26.400 kg/h einer 42 Ma.-%-igen
- 5 Lösung von Phosgen in MCB in einer Winkelstrahlkammerdüse phosgeniert. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich im Reaktor der ersten Stufe der Phosgenierung durch die Exothermie der Reaktion von PMDA mit Phosgen auf eine Temperatur von 118°C und tritt mit 92°C in eine Ventilbodenkolonne mit 6 theoretischen Böden im Abtriebs-
- 10 teil und 2 Böden im Verstärkerteil ein. Die Kolonne wird bei einem Druck von 4,3 bar (abs.) betrieben und die Sumpfzusammensetzung durch Wahl der Heizdampfmenge so eingestellt, daß der Phosgengehalt im Sumpf der Kolonne ca. 10 Ma.-% beträgt, was einer Temperatur im Sumpf der Kolonne von 95-97°C entspricht. Die
- 15 Masseverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff betragen im Sumpf der Kolonne 14,2:1 und im Kopf der Kolonne 1,6:1. Der in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildete und in der Kolonne aus der Spaltung der Carbamylchloride freigesetzte Chlorwasserstoff wird zusammen mit einem Teil des im Überschuß eingesetzten
- 20 Phosgens über Kopf bei einer Temperatur von 91°C abgezogen. Um das Mitreißen von PMDI-Tröpfchen zusammen mit dem Chlorwasserstoff- und Phosgasströmen zu verhindern, wird in den Kopf der Kolonne zusätzlich MCB in einer Menge von 1.350 kg/h eingespeist.
- 25 Das die Phosgenierung verlassende Gemisch wird entsprechend dem Stand der Technik vom Phosgen und MCB befreit und thermisch nachbehandelt.

Das so hergestellte PMDI wird durch folgende Produkteigenschaften

30 charakterisiert:

- |  |             |
|--|-------------|
| - Viskosität bei 25°C nach DIN 51550             | 182 mPa*s   |
| - Gehalt an Isocyanatgruppen nach ASTM D 1638-74 | 31,5 Ma.-%  |
| - Acidität nach ASTM D 1638-74                   | 56 ppm HCl  |
| 35 - Totalchlor nach DIN 35474                   | 900 ppm HCl |
| - Jodfarbzahl <sup>1)</sup>                      | 9,7         |

1) Gemessen mit Dreifiltergerät, z.B. LICO 200 (Fa. Dr. Lange)

40 Vergleichsbeispiel 1:

- Zum Vergleich wird das gleiche PMDA wie in Beispiel 1 in der gleichen Winkelstrahlkammerdüse und gleicher Kolonne phosgeniert. Ebenfalls werden 3.840 kg/h diesen PMDA als 38,7 Ma.-%-ige Lösung
- 45 in Monochlorbenzol (MCB) mit 26.400 kg/h einer 42 Ma.-%-igen Lösung von Phosgen in MCB zur Reaktion gebracht. Ebenfalls wird

in den Kopf der Kolonne zusätzlich MCB in einer Menge von 1.350 kg/h eingespeist.

Die Eintrittstemperatur des PMDA/MCB-Stroms zur Winkelstrahlkammerdüse wird so gewählt, daß die Temperatur des die Düse verlassenden Reaktionsgemisches 96°C beträgt. Das Reaktionsgemisch tritt mit 78°C in die Ventilbodenkolonne ein. Die Kolonne wird bei einem Kopfdruck von 5,2 bar (abs.) betrieben. Bei einer auf 116°C eingestellten Sumpftemperatur stellt sich eine Kopftemperatur von 76°C ein. Die Masseverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff betragen im Sumpf der Kolonne 9,2:1 und im Kopf der Kolonne 0,95:1.

Das als Vergleich hergestellte PMDI besitzt folgende Produkteigenschaften:

- |    |  |              |
|----|--|--------------|
| 15 | - Viskosität bei 25°C nach DIN 51550             | 197 mPa*s    |
|    | - Gehalt an Isocyanatgruppen nach ASTM D 1638-74 | 31,8 Masse-% |
|    | - Acidität nach ASTM D 1638-74                   | 197 ppm HCl  |
|    | - Totalchlor nach DIN 35474                      | 1900 ppm HCl |
| 20 | - Jodfarbzahl <sup>1)</sup>                      | 15           |

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen enthaltend Diphenyl-  
5 mehandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyiso-  
cyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenproduk-  
ten und verminderter Jodfabzahl durch zweistufig Umsetzung  
der entsprechenden Mischungen enthaltend Diphenylmethan-dia-  
minen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in  
10 Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungs-  
mittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenverhältnisse  
von Phosgen zu Chlorwasserstoff im Verweilzeitapparat der  
zweiten Stufe der Phosgenierung gleichzeitig in der Flüssig-  
phase 10-30:1 und in der Gasphase 1-10:1 betragen.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Apparat der ersten Stufe der Phosgenierung ein statischer  
Mischer mit einer Gemischaustrittstemperatur von 80-120°C  
verwendet wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Apparat der zweiten Stufe der Phosgenierung eine Kolonne mit  
< 10 theoretischen Böden benutzt wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Kolonne im Gegenstrom betrieben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es  
sich um eine Ventilbodenkolonne handelt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es  
sich um eine Glockenbodenkolonne handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
35 Kolonne Destillationsböden mit erhöhten Flüssigkeitswehren  
aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
PMDA-Konzentration im inerten Lösungsmittel im Strom zum  
40 statischen Mischer max. 44 Ma.-% beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Eintrittstemperatur des Gemisches der ersten Stufe der Phos-  
genierung in die Kolonne 80-120°C, bevorzugt 82-117°C,  
45 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpftemperatur der Kolonne 80-120°C, bevorzugt 90-110°C, beträgt.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfdruck der Kolonne 1,0-4,7 at (Ü), bevorzugt 2,0-3,7 at (Ü), beträgt.
- 10 12. Mischungen enthaltend Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung von 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-MDI aus einer Mischung einhaltend Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanat, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-MDI, bevorzugt 4,4'-MDI, aus den Mischungen gemäß Anspruch 12 durch Destillation und/oder Kristallisation abtrennt.

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02453

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 751 118 A (BASF) 2 January 1997 (1997-01-02)	12
A	claims; examples	1
X	EP 0 445 602 A (BASF) 11 September 1991 (1991-09-11)	12
A	cited in the application	1
A	claims; examples	1
A	DE 37 44 001 C (BAYER) 8 June 1989 (1989-06-08)	1
A	cited in the application	1
A	claims; examples	1
A	US 3 381 025 A (HIDETOSHI MITSUMORI ET AL.) 30 April 1968 (1968-04-30)	1
A	cited in the application	1
A	claims; examples	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 1999

Date of mailing of the international search report

26/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 3; 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-1016

Authorized officer

Zervas, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02453

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 751118	A	02-01-1997	DE 19523851 A	02-01-1997
			CA 2180285 A	31-12-1996
			CN 1148056 A	23-04-1997
			JP 9100263 A	15-04-1997
EP 445602	A	11-09-1991	DE 4006976 A	12-09-1991
			AT 122034 T	15-05-1995
			CA 2036538 A,C	07-09-1991
			DE 59105349 D	08-06-1995
			DK 445602 T	17-07-1995
			ES 2071140 T	16-06-1995
			JP 4211641 A	03-08-1992
			US 5207942 A	04-05-1993
DE 3744001	C	08-06-1989	AT 73764 T	15-04-1992
			AU 2752388 A	29-06-1989
			CA 1317306 A	04-05-1993
			CN 1034536 A,B	09-08-1989
			DD 280100 A	27-06-1990
			DE 3869370 A	23-04-1992
			EP 0322647 A	05-07-1989
			JP 2000756 A	05-01-1990
			JP 2719813 B	25-02-1998
			KR 9711455 B	11-07-1997
			MX 169466 B	06-07-1993
			PT 89218 A,B	29-12-1989
			SU 1773260 A	30-10-1992
			US 5117048 A	26-05-1992
			YU 233588 A	28-02-1990
US 3381025	A	30-04-1968	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02453

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 751 118 A (BASF) 2. Januar 1997 (1997-01-02)	12
A	Ansprüche; Beispiele	1
X	EP 0 445 602 A (BASF) 11. September 1991 (1991-09-11)	12
A	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1
A	DE 37 44 001 C (BAYER) 8. Juni 1989 (1989-06-08)	1
A	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1
A	US 3 381 025 A (HIDETOSHI MITSUMORI ET AL.) 30. April 1968 (1968-04-30)	1
A	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02453

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 751118 A	02-01-1997	DE 19523851 A	02-01-1997
		CA 2180285 A	31-12-1996
		CN 1148056 A	23-04-1997
		JP 9100263 A	15-04-1997
EP 445602 A	11-09-1991	DE 4006976 A	12-09-1991
		AT 122034 T	15-05-1995
		CA 2036538 A,C	07-09-1991
		DE 59105349 D	08-06-1995
		DK 445602 T	17-07-1995
		ES 2071140 T	16-06-1995
		JP 4211641 A	03-08-1992
		US 5207942 A	04-05-1993
DE 3744001 C	08-06-1989	AT 73764 T	15-04-1992
		AU 2752388 A	29-06-1989
		CA 1317306 A	04-05-1993
		CN 1034536 A,B	09-08-1989
		DD 280100 A	27-06-1990
		DE 3869370 A	23-04-1992
		EP 0322647 A	05-07-1989
		JP 2000756 A	05-01-1990
		JP 2719813 B	25-02-1998
		KR 9711455 B	11-07-1997
		MX 169466 B	06-07-1993
		PT 89218 A,B	29-12-1989
		SU 1773260 A	30-10-1992
		US 5117048 A	26-05-1992
		YU 233588 A	28-02-1990
US 3381025 A	30-04-1968	KEINE	